

DERWENT-ACC-NO: 1996-494196

DERWENT-WEEK: 199649

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Chemical sensor with uniform shaped sensing film
decreasing output value fluctuation - has chemical
sensing film formed on measuring electrode by dropping
raw material soln. and leaving in solvent atmos. for
dissolving or swelling

PATENT-ASSIGNEE: TAIYO YUDEN KK[TAIO]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0117092 (February 28, 1991) , 1996JP-0068935 (February
28, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
JP 08254520 A	October 1, 1996	N/A	009	G01N
027/333				

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08254520A	Div ex	1991JP-0117092	February 28,
1991			
JP 08254520A	N/A	1996JP-0068935	February 28,
1991			

INT-CL (IPC): G01N027/28, G01N027/333

RELATED-ACC-NO: 1996-488205

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08254520A

BASIC-ABSTRACT:

The chemical sensor is composed of a combination of measuring electrode coated
with chemical sensing film(f) and reference electrode. (f) is formed by
dropping of raw material solution and leaving it under solvent atmosphere which
can dissolve or swell (f), or by heat treating.

ADVANTAGE - The chemical sensor has uniform shaped chemical sensing film, to
decrease fluctuation of output value.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

DERWENT-CLASS: J04 S03

CPI-CODES: J04-C04;

EPI-CODES: S03-E03C;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-254520

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/333			G 0 1 N 27/30	3 3 1 Z
27/28	3 3 1		27/28	3 3 1 Z

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-68935
(62)分割の表示 特願平3-117092の分割
(22)出願日 平成3年(1991)2月28日

(71)出願人 000204284
太陽誘電株式会社
東京都台東区上野6丁目16番20号
(72)発明者 平國 正一郎
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内
(72)発明者 望月 明彦
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内
(74)代理人 弁理士 佐野 忠

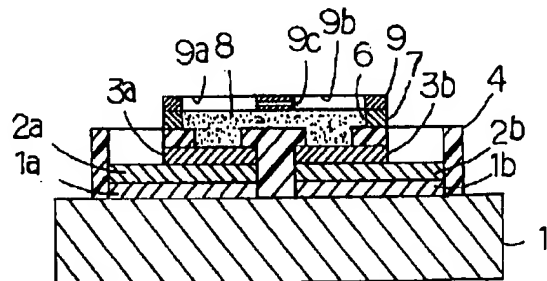
(54)【発明の名称】 化学センサー及びセンサープレートの製造方法

(57)【要約】

【目的】化学センサーの化学感応膜の膜形状を均一にして、出力値のバラツキを少なくする。

【構成】化学感応膜をその溶解又は膨潤する溶媒雰囲気中に放置するか、加熱処理を行う。

【効果】化学感応膜を雰囲気中の溶媒により例えば溶解させてその溶媒を揮発させると、その溶媒の揮発をゆっくりコントロールすることができるので、再生イオン感応膜は膜厚のバラツキが少なく、膜形状が均一になる。また、加熱して化学感応膜を溶融して冷却するときもその冷却速度をコントロールすることにより膜厚のバラツキが少なく、膜形状が均一になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理する化学センサーの製造方法。

【請求項2】 溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項1の化学センサー。

【請求項3】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理するセンサープレートの製造方法。

【請求項4】 溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項3のセンサープレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、血液等の検体液のイオン濃度を測定する化学センサー及びその部品のセンサープレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】血液等の検体液のイオン濃度を測定するには、基板上にイオン感応膜を形成した検体液測定電極と基準電極を一对にして設け、これらの電極の先端側に窓部を形成するように絶縁膜で覆い、これらの窓部に基準液、検体液を滴下し、イオン導電状態にした状態で、それぞれの電極を測定回路に接続して基準液と検体液の濃度差に基づく電位差を測定する、いわゆる差動式イオンセンサーが知られている。

【0003】このイオンセンサーを製造するには、先の出願で提案したように、例えば紙ポリエステル絶縁基板上に厚さ35 μ mの銅箔を張りつけた、いわゆるプリント配線基板を、フォトリソグラフィック法等により銅片の細長片を離間して突き合わせ状態に配置して一对としたものからなる所定形状の導電パターンにエッチングし、そのパターンの銅片の表面を必要に応じて鏡面研磨する。ついで、市販の光沢銀メッキ浴を用いて電解メッキし、10～15 μ m程度の銀層を形成する。さらに塩酸溶液中に浸漬し、電解化成処理をすることにより銀層表面に数 μ mの塩化銀層を形成する。

【0004】次に、各一对の塩化銀層の相対するそれぞれの端部の一部を残して表面をエポキシ樹脂等の樹脂からなる絶縁膜で被覆し、窓部を形成する。これらの対をなす窓部及びその間を残し、これに対応する細長孔を形

成してさらに絶縁膜の上に堤体を形成する。そして、イオノフォアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等を含むイオン感応材料溶液を上記窓部を含む細長孔に滴下し、乾燥させて窓部の塩化銀層の上にイオン感応膜を形成する。このように、塩化銀層の必要部分のみにイオン感応膜を形成する方法は、上記の塩化銀層を形成した後、その全体に上記の如くイオン感応膜を形成するよりも、イオノフォア等の高価な材料を多く用いないことにより無駄が少ないという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、イオン感応材料溶液を滴下し、その塗布膜を窓部の塩化銀層の上に形成する際に、この塗布膜の乾燥を大気中常温で放置することにより行い、溶剤が揮発することにより行っている。そのため、溶媒の揮発速度が速すぎたり、また、雰囲気温度等の周囲の状況で溶媒の揮発速度が一定せず、乾燥塗膜の膜厚にバラツキが生じ、これをイオン感応膜として用いたイオンセンサーではその出力電位にバラツキが生じ、規格外のもを不良品とすると歩留まり低下の原因となっていた。

【0006】本発明の目的は、必要な部位のみに化学感応膜材料溶液を滴下することにより化学感応膜を形成する際に膜形状のバラツキを少なくし、出力のバラツキの少ない化学センサー及びセンサープレートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理する化学センサーの製造方法を提供するものである。

【0008】また、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理するセンサープレートの製造方法を提供するものである。

【0009】この際、溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【0010】

【作用】化学感応膜材料溶液を滴下し、常温大気中に放置させて自然乾燥させた化学感応膜をその溶解又は膨潤溶媒雰囲気中に放置すると膜が溶解又は膨潤することにより流動し易くなり、その溶媒の揮発をゆっくりコント

ロールできるので、表面を均らすことができる。また、加熱処理することにより化学感応膜は軟化して流動し易くなり、その冷却速度をコントロールできるので表面が均らされる。このようにして膜形状の均一化がなされる。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。まず、図1、2に示すように、紙ポリエステル基板1上に接着された銅箔をフォトリソグラフィック法によりパターンニングし、2 μ mのダイヤモンドスラリーにより鏡面に研磨し、細長面を離間して突き合わせ状態に配置した所定形状の銅電極1a、1bを形成した。

【0012】次に市販の脱脂剤による脱脂、及び陰極電解脱脂を行なった後、水洗した。この後市販の光沢銀めっき液（日本高純度化学（株）製、JPCテンペレレジストAGR（2））に温度30℃に保持したまま浸漬し、白金めっきチタンメッシュを陽極として、陰極電流密度10A/dm²（単位デシメートル当たりのアンペア）で2分30秒間電解めっきを施し、厚さ10～15 μ mの銀層2a、2bを形成した。

【0013】この後、出力回路装置と接続される接点部が塩化銀化されないようにマスキングしてから、0.1規定の塩酸中で、上記銀層を形成した電極を作用極、白金電極を対極、銀・塩化銀電極を比較電極とし、ポテンシオスタット、ファンクションジェネレーターを用い、初期電位80mVに60秒間保持した後、初期掃引方向をカソード方向とし、-1500mVまで掃引し、折り返し80mVまで掃引速度50mV/secで掃引し、その後、350mVから引く150mVの間を掃引速度20mV/secで5サイクル掃引し、予備的に微粒子の塩化銀層を形成する。その後0.1規定の塩酸中でこの予備的に塩化銀層を形成した電極を陽極、白金めっきチタンメッシュを陰極とし、陽極電流密度0.23A/dm²（単位デシ平方メートル当たりのアンペア）で2分40秒間電解化成処理し、上記銀層2a、2bの相対する端部に塩化銀層3a、3bを形成した。このようにして1a、2a、3aからなる標準電極と、1b、2b、3bからなる検体液測定電極が形成される。

【0014】上記塩化銀層3a、3b上の相対する端部寄りの一部分と、露出している上記銀層2a、2bをプローブの接点部として残してエポキシ樹脂で絶縁膜4を形成して前者に凹部を形成し、更にこの絶縁膜4にこれら凹部とこれらの間、及び電極及び絶縁膜4の両端側部分を残して、前者に対応する細長孔6を有する堤体7を形成する。

【0015】上記細長孔6内にナトリウムイオンフォアであるBis（12-CROWN-4）、膜溶媒であるオルトニトロフェニルオクチルエーテル（o-NPOE）、担体である塩化ビニル共重合体を含有するテトラヒドロフラン（THF）溶液を滴下し、常温、大気中で溶媒を揮発させ、ナトリウムイオン感応膜8を形成し

た。このようにしてナトリウムセンサプレート部品ができあがる。

【0016】次にコック付き密閉容器内に、THFを一定量入れ、容器内をTHF飽和雰囲気としておく。この中に、上記イオン感応膜8を形成したナトリウムセンサプレート部品を収容し、ナトリウムイオン感応膜が十分に溶解した後、容器のコックを開きながら、徐々にTHFを揮散させ、2時間以上かけてゆっくりとイオン感応膜を再生した。

10 【0017】このようにして得られたナトリウムイオン感応膜表面の写真を図3に示す。この写真から、ナトリウムイオン感応膜表面には局所的な凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。膜形状が均一であれば膜厚もそれぞれの厚さにおいて均一となり、バラツキが少なくなる。

20 【0018】このナトリウムセンサプレート部品の上記堤体7の上にさらにシート体を貼りつけて上部堤体9を設けて、上記凹部に対応する窓部9a、9bと、液体の連絡孔9cを形成した。これにより差動式ナトリウムイオンセンサプレートを完成した。

【0019】この差動式ナトリウムイオンセンサプレートは、それぞれの窓部9a、9bに標準液、検体液を滴下し、さらに上記露出した銀層の電極を図示省略した出力回路装置に接続することによりその含有イオン濃度差に応じた出力値を得ることができる。この差動式ナトリウムイオンセンサプレートの窓部9a、9bに同一濃度
30 （ナトリウムイオン濃度〔Na⁺〕=140mM）の試薬溶液を滴下し、出力値のバラツキ（ ΔE 、理想的には $\Delta E=0$ ）を測定したところ、 $\Delta E<0.5$ mVとなる確率は、90%以上であった。

【0020】比較例1

実施例1において、THFによるイオン感応膜の再生処理を行なわないこと以外は同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを用いて同様に差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製した。ナトリウムイオンセンサプレート部品のイオン感応膜の表面の
40 写真を図5に示す。この写真から、イオン感応膜に局部的に凹凸があることがわかる。しかも細長孔6内の図示省略した部分についても凹凸がみられ、細長孔6内に形成したイオン感応膜の形状は均一ではなかった。また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムイオンセンサプレートについても膜形状はばらばらであり、形状の同一性はみられなかった。差動式ナトリウムイオンセンサプレートについて実施例1と同様に ΔE を測定したところ $\Delta E<0.5$ mVとなる確率は、50%以上であった。

50 【0021】実施例2

5

実施例1と同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを100℃のオープン中に入れ、ナトリウムイオン感應膜を熱により熔融した。イオン感應膜の表面状態が改善されるよう十分に熔融するには15分要した。この後オープンより取り出し、自然放冷し、ナトリウムイオン感應膜を再生した。このようにして得られたナトリウムイオン感應膜表面の写真を図4に示す。この写真から、ナトリウムイオン感應膜表面には凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した

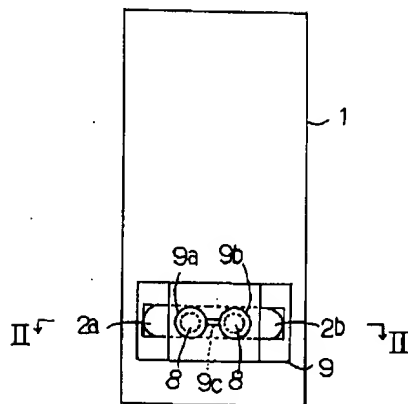
同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。この後実施例1と同様にして差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製し、 ΔE の測定を行ったところ、 $\Delta E < 0.5 \text{ mV}$ となる確率は、90%以上であった。

【0022】上記はイオン感應膜の材料溶液と同じ溶媒を用いたが、イオン感應膜を溶解できる溶媒、膨潤できる溶媒であっても良く、溶媒は複数混合して用いても良い。また、加熱処理はイオン感應膜のガラス転移温度、軟化温度、熔融温度のみならずその他の温度でも良く、

【0023】上記は例としてナトリウムイオン感應膜について述べたが、カリウム、カルシウム、マグネシウム、水素イオン感應膜等他種のイオン感應膜等の化学感應膜についても同様のことがいえる。

【0024】

【図1】



6

【発明の効果】本発明によれば、化学感應膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に化学感應膜を放置して再生させるか、化学感應膜を加熱処理して再生したので、一枚の化学感應膜内において膜形状を均一とすることができ、また、同一手法を用いて形成した他の化学感應膜間においてもその膜形状をほぼ均一とすることができ、この化学感應膜を用いた化学センサーの出力値のバラツキを少なくすることができる。これにより製品の歩留まりを向上させることができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの上面図である。

【図2】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートのII-II断面図である。

【図3】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感應膜の表面の写真である。

【図4】本発明の他の実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感應膜の表面の写真である。

20 【図5】比較例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感應膜の表面の写真である。

【符号の説明】

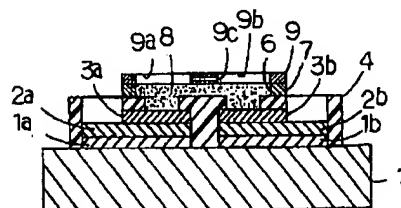
1 基板

(1a, 2a, 3a) 標準電極

(1b, 2b, 3b) 検体液測定電極

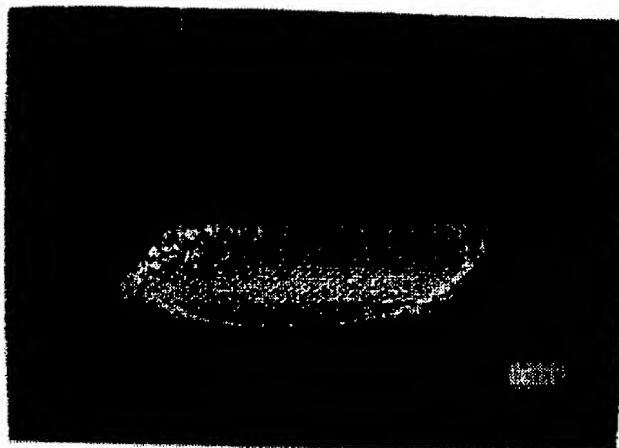
8 ナトリウムイオン感應膜

【図2】



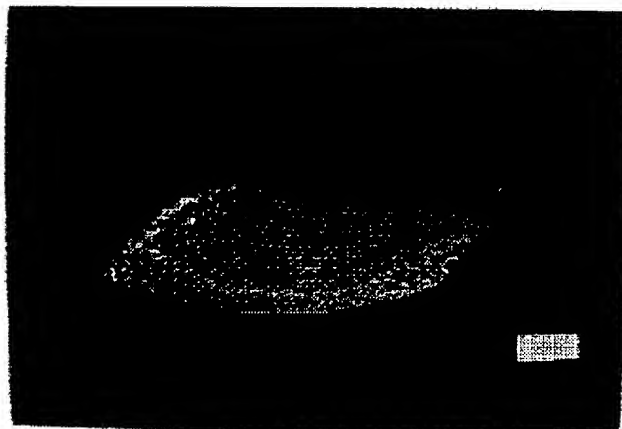
【図3】

図面代用写真



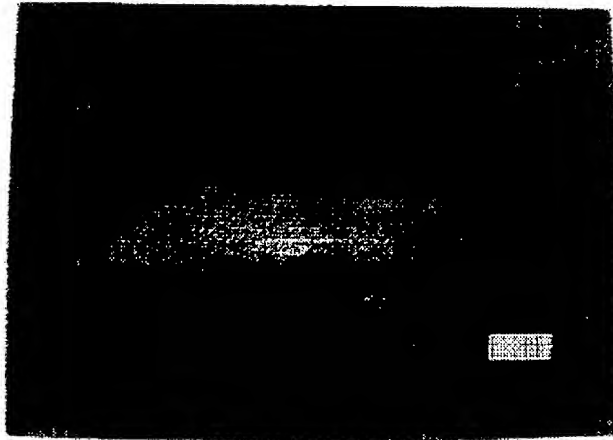
【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】化学センサー及びセンサープレートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をする化学センサーの製造方法。

【請求項2】 加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項1記載の化学センサーの製造方法。

【請求項3】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をするセンサープレートの製造方法。

【請求項4】 加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項3記載のセンサープレートの製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、血液等の検体液のイオン濃度を測定する化学センサー及びその部品のセンサープレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】血液等の検体液のイオン濃度を測定するには、基板上にイオン感応膜を形成した検体液測定電極と基準電極を一对にして設け、これらの電極の先端側に窓部を形成するように絶縁膜で覆い、これらの窓部に基準液、検体液を滴下し、イオン導電状態にした状態で、それぞれの電極を測定回路に接続して基準液と検体液の濃度差に基づく電位差を測定する、いわゆる差動式イオンセンサーが知られている。

【0003】このイオンセンサーを製造するには、先の出願で提案したように、例えば紙ポリエステル絶縁基板上に厚さ35 μ mの銅箔を張りつけた、いわゆるプリント配線基板を、フォトリソグラフィック法等により銅片の細長片を離間して突き合わせ状態に配置して一对としたものからなる所定形状の導電パターンにエッチングし、そのパターンの銅片の表面を必要に応じて鏡面研磨する。ついで、市販の光沢銀メッキ浴を用いて電解メッキし、10～15 μ m程度の銀層を形成する。さらに塩酸溶液中に浸漬し、電解化成処理をすることにより銀層表面に数 μ mの塩化銀層を形成する。

【0004】次に、各一对の塩化銀層の相対するそれぞ

れの端部の一部を残して表面をエポキシ樹脂等の樹脂からなる絶縁膜で被覆し、窓部を形成する。これらの対をなす窓部及びその間を残し、これに対応する細長孔を形成してさらに絶縁膜の上に堤体を形成する。そして、イオノフォアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等を含むイオン感応材料溶液を上記窓部を含む細長孔に滴下し、乾燥させて窓部の塩化銀層の上にイオン感応膜を形成する。このように、塩化銀層の必要部分のみにイオン感応膜を形成する方法は、上記の塩化銀層を形成した後、その全体に上記の如くイオン感応膜を形成するよりも、イオノフォア等の高価な材料を多く用いないことにより無駄が少ないという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、イオン感応材料溶液を滴下し、その塗布膜を窓部の塩化銀層の上に形成する際に、この塗布膜の乾燥を大気中常温で放置することにより行い、溶剤が揮発することにより行っている。そのため、溶媒の揮発速度が速すぎたり、また、雰囲気温度等の周囲の状況で溶媒の揮発速度が一定せず、乾燥塗膜の膜厚にバラツキが生じ、これをイオン感応膜として用いたイオンセンサーではその出力電位にバラツキが生じ、規格外のものを不良品とすると歩留まり低下の原因となっていた。

【0006】本発明の目的は、必要な部位のみに化学感応膜材料溶液を滴下することにより化学感応膜を形成する際に膜形状のバラツキを少なくし、出力のバラツキの少ない化学センサー及びセンサープレートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をする化学センサーの製造方法を提供するものである。

【0008】また、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をするセンサープレートの製造方法を提供するものである。

【0009】この際、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下の実施例により説明する。その実施例から分かるように、化学感応膜材料溶液を滴下し、常温大気中に放置させて自然乾燥させた化学感応膜

を加熱処理することにより化学感応膜は軟化して流動し易くなり、その冷却速度をコントロールできるので表面が均らされる。このようにして膜形状の均一化がなされる。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。まず、図1、2に示すように、紙ポリエステル基板1上に接着された銅箔をフォトリソグラフィック法によりパターンニングし、2 μ mのダイヤモンドスラリーにより鏡面に研磨し、細長面を離間して突き合わせ状態に配置した所定形状の銅電極1a、1bを形成した。

【0012】次に市販の脱脂剤による脱脂、及び陰極電解脱脂を行なった後、水洗した。この後市販の光沢銀めっき液（日本高純度化学（株）製、JPCテンペレレジストAGR（2））に温度30℃に保持したまま浸漬し、白金めっきチタンメッシュを陽極として、陰極電流密度10A/dm²（単位デシメートル当たりのアンペア）で2分30秒間電解めっきを施し、厚さ10～15 μ mの銀層2a、2bを形成した。

【0013】この後、出力回路装置と接続される接点部が塩化銀化されないようにマスキングしてから、0.1規定の塩酸中で、上記銀層を形成した電極を作用極、白金電極を対極、銀・塩化銀電極を比較電極とし、ポテンシオスタット、ファンクションジェネレーターを用い、初期電位80mVに60秒間保持した後、初期掃引方向をカソード方向とし、-1500mVまで掃引し、折り返し80mVまで掃引速度50mV/secで掃引し、その後、350mVから-150mVの間を掃引速度20mV/secで5サイクル掃引し、予備的に微粒子の塩化銀層を形成する。その後0.1規定の塩酸中でこの予備的に塩化銀層を形成した電極を陽極、白金めっきチタンメッシュを陰極とし、陽極電流密度0.23A/dm²（単位デシ平方メートル当たりのアンペア）で2分40秒間電解化成処理し、上記銀層2a、2bの相対する端部上に塩化銀層3a、3bを形成した。このようにして1a、2a、3aからなる標準電極と、1b、2b、3bからなる検体液測定電極が形成される。

【0014】上記塩化銀層3a、3b上の相対する端部寄りの一部分と、露出している上記銀層2a、2bをプローブの接点部として残してエポキシ樹脂で絶縁膜4を形成して前者に凹部を形成し、更にこの絶縁膜4にこれら凹部とこれらの間、及び電極及び絶縁膜4の両端側部分を残して、前者に対応する細長孔6を有する堤体7を形成する。

【0015】上記細長孔6内にナトリウムイオノフォアであるBis（12-CROWN-4）、膜溶媒であるオルトニトロフェニルオクチルエーテル（o-NPOE）、担体である塩化ビニル共重合体を含むテトラヒドロフラン（THF）溶液を滴下し、常温、大気中で溶媒を揮発させ、ナトリウムイオン感応膜8を形成し

た。このようにしてナトリウムセンサプレート部品ができあがる。

【0016】このようにして得られたナトリウムイオンセンサプレート部品を100℃のオープン中に入れ、ナトリウムイオン感応膜を熱により溶解した。イオン感応膜の表面状態が改善されるよう十分に溶解するには15分要した。この後オープンより取り出し、自然放冷し、ナトリウムイオン感応膜を再生した。このようにして得られたナトリウムイオン感応膜表面の写真を図3に示す。この写真から、ナトリウムイオン感応膜表面には凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。

【0017】この後、このナトリウムセンサプレート部品の上記堤体7の上にさらにシート体を貼りつけて上部堤体9を設けて、上記凹部に対応する窓部9a、9bと、液体の連絡孔9cを形成した。これにより差動式ナトリウムイオンセンサプレートを完成した。

【0018】この差動式ナトリウムイオンセンサプレートは、それぞれの窓部9a、9bに標準液、検体液を滴下し、さらに上記露出した銀層の電極を図示省略した出力回路装置に接続することによりその含有イオン濃度差に応じた出力値を得ることができる。この差動式ナトリウムイオンセンサプレートの窓部9a、9bに同一濃度（ナトリウムイオン濃度 $[Na^+] = 140mM$ ）の試薬溶液を滴下し、出力値のバラツキ（ ΔE 、理想的には $\Delta E = 0$ ）を測定したところ、 $\Delta E < 0.5mV$ となる確率は、90%以上であった。

【0019】比較例1

実施例1において、加熱処理を行わないこと以外は同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを用いて同様に差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製した。ナトリウムイオンセンサプレート部品のイオン感応膜の表面の写真を図4に示す。この写真から、イオン感応膜に局部的に凹凸があることがわかる。しかも細長孔6内の図示省略した部分についても凹凸がみられ、細長孔6内に形成したイオン感応膜の形状は均一ではなかった。また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムイオンセンサプレートについても膜形状はばらばらであり、形状の同一性はみられな

かった。差動式ナトリウムイオンセンサプレートについて実施例1と同様に ΔE を測定したところ $\Delta E < 0.5mV$ となる確率は、50%以上であった。

【0020】加熱処理はイオン感応膜のガラス転移温度、軟化温度、溶解温度のみならずその他の温度でも良く、温度が低ければ時間を要するが、温度が高ければ時間は短くて済むことが一般的に言える。

【0021】上記は例としてナトリウムイオン感応膜について述べたが、カリウム、カルシウム、マグネシウム、水素イオン感応膜等他種のイオン感応膜等の化学感応膜についても同様のことがいえる。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をして再生したので、一枚の化学感応膜内において膜形状を均一とすることができ、また、同一手法を用いて形成した他の化学感応膜間においてもその膜形状をほぼ均一とすることができ、この化学感応膜を用いた化学センサーの出力値のバラツキを少なくすることができる。これにより製品の歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの上面図である。

【図2】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートのII-II断面図である。

【図3】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

【図4】比較例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

【符号の説明】

- 1 基板
- (1a、2a、3a) 標準電極
- (1b、2b、3b) 検体液測定電極
- 8 ナトリウムイオン感応膜

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

図面代用写真



【手続補正3】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更
【補正内容】
【図4】

図面代用写真



【手続補正4】
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5
【補正方法】削除